

纳米/微米 CaB_6 烧结体的形貌组织和力学性能

张琳^{1,2}, 闵光辉¹, 于化顺¹

(山东大学 1. 材料液固结构演变与加工教育部重点实验室; 2. 机械工程博士后科研流动站, 济南 250061)

摘要: 采用真空热压工艺, 在烧结温度 1750℃、烧结压力 32MPa、保温时间 5min 的工艺条件下制备了添加不同量纳米六硼化钙 (CaB_6) 粉末的微米烧结体, 研究了纳米粒子含量对 CaB_6 烧结体形貌组织和力学性能的影响. 纳米粉末加入量为 10wt% 纳米/微米复合陶瓷的致密度和力学性能最佳, 硬度、弯曲强度和断裂韧性分别为 92.6 HRA、331.7MPa 和 $3.06\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 优于微米烧结体和添加镍作为烧结助剂的烧结体. 纳米粒子对微米颗粒晶界的填充和在复合烧结体中形成的“内晶型”晶粒结构是提高复合陶瓷致密度和力学性能的主要原因.

关键词: 六硼化钙; 纳米/微米复合陶瓷; 真空热压烧结; 内晶型; 力学性能

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

Morphology Characteristics and Mechanical Properties of Nano/Micron Calcium Hexaboride Sintered Body

ZHANG Lin^{1,2}, MIN Guang-Hui¹, YU Hua-Shun¹

(1. Key Laboratory for Liquid-Solid Structural Evolution and Processing of Materials (Ministry of Education), Shandong University, Jinan 250061, China; 2. Mechanical Engineering Post-doctoral Research Station, Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: Nano/Micron Calcium Hexaboride (CaB_6) composite ceramics with different CaB_6 nanopowder additions were prepared under 1750℃, 32MPa for 5min in vacuum. Influences of CaB_6 nanopowders on morphology and mechanical properties of sintered bodies were investigated. Composite ceramic with 10wt% CaB_6 nanopowder addition has the highest compactness degree and mechanical properties, whose hardness, bending strength and fractural toughness are 92.6 HRA, 331.7MPa and $3.06\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, respectively, better than those of CaB_6 ceramics without nanopowder adding or those of reinforced by Ni as sintering additive. The proper amount of nano-particles filled in the micron grain boundaries and the formation of “inner crystal” result in the improvement of compactness and mechanical properties for the CaB_6 sintered body.

Key words: calcium hexaboride; nano/micron composite ceramic; vacuum hot-pressing; intragranular structure; mechanical property

六硼化钙 (CaB_6) 为类金属难熔化合物, 存在外层电子轨道为 $2s^2 2p^1$ 硼形成的 B—B 共价键, 硼原子间强大的价键使它具有较好的抗氧化性、耐蚀性及良好的导热性^[1-3]. 除此以外, CaB_6 具有特殊的磁学和光学性能, 在先进电子器件上有很好的应用前景, 受到学术界和产业界的高度关注^[4-6]. 通常, 采用粉末烧结工艺制备硼化物陶瓷块体, 但是, 硼化物中 B—B 共价键降低了颗粒的烧结活性即粉末晶体的自扩散性, 从而难以获得高致密度的块体材料^[7-8], 进而影响了它的力学性能. 迄今为止, 一般采用高压 (3 ~

5GPa)^[9] 或者高温 (2000 ~ 2200℃)^[10] 烧结工艺来获得高致密度甚至完全致密的 CaB_6 烧结体. 这两种工艺对设备和模具要求高, 增加了生产成本. 目前, 有报道采用高温金属如镍粉作为烧结助剂, 当镍的含量高达 28% 时, 可得到致密度和力学性能明显提高的 CaB_6 烧结体^[11]. 但是, 镍在高温下与元素 Ca、B 形成的 CaNi_4B 和 Ni_3B 等第二相^[12], 会严重影响 CaB_6 自身的功能性.

近年来研究表明, 在微米级陶瓷机体中引入纳米相可以抑制基体晶粒的长大, 使组织均匀化, 显著

改善材料的力学性能^[13-15]。通常采用异质第二相纳米粒子作为增强相,为了不引入其他粒子影响 CaB₆ 的物理性能,本工作将纳米 CaB₆ 粉末加入到烧结体内,观察形貌组织与测定力学性能,通过与微米粉末的烧结体进行比较,探索 CaB₆ 纳米粒子在烧结过程中的作用机理。

1 实验方法

原材料为平均粒度 5μm 和 80nmCaB₆ 粉末,采用高能球磨工艺将 10wt% 与 20wt% 的纳米粉末均匀分散到微米粉末中。混料时采用行星式高能球磨机以玛瑙球作为介质,球料比为 3:1,转速 380r/min,干混 10h。

将混合粉末放入真空热压装置中,在烧结温度 1750℃,烧结压力 32MPa,保温时间 5min 的工艺参数下制备烧结体,整个试验过程保持真空状态,工作真空度为 6.67 × 10⁻² Pa。采用相同工艺制备不添加纳米 CaB₆ 的微米粉末烧结体,用于比较。

采用晶体切片机将烧结体按设计尺寸切割后,使用不同粒度碳化硼作为磨料磨抛试样,利用 AFM-II a 型原子力显微镜测定表面粗糙度和观察表面形貌, JSM-6700F 型场发射扫描电镜观察断面组织。

根据阿基米德定律采用比重瓶法测定烧结体致密度。利用 HRS-150 型洛氏硬度计测试烧结试样的洛氏硬度,载荷为 150kgf。使用 CMT5105 型大门式

微机控制电子万能试验机测定弯曲强度和断裂韧性。

2 结果与讨论

图 1 为试样的 AFM 二维照片及相应的三维立体图。图 1(a) 示出不添加纳米粉末的 CaB₆ 烧结体中的微米颗粒及其晶界,发现该烧结体的晶粒组织平滑,晶界中几乎没有小颗粒的填充,形成宽度约 0.3μm 的孔洞。在其立体图 1(a') 中可以看到在晶粒表面没有尖锐的凸起。加入 10wt% 纳米粉末之后,从图 1(b) 中可以看到烧结体的晶粒内部和晶界处存在小颗粒,在立体图 1(b') 中有明显的颗粒峰,小颗粒的尺寸在 80nm 左右,证明纳米粉末并未异常长大。

当纳米粉末含量达到 20wt% 时,其组织与纳米含量为 10wt% 时的组织相似,即晶粒内部与晶界处都有纳米颗粒存在,即在纳米粉末含量为 10wt% 与 20wt% 烧结体组织中均形成了“内晶型”结构。但是,由于纳米粉末含量较多,在烧结体的晶界处出现了纳米粒子堆积的现象,见图 1(c) 与 (c')。

表 1 为纳米 CaB₆ 粉末添加量为 0、10wt% 和 20wt% 时烧结体的力学性能,三个试样分别标号为 1、2、3。在相同的热压条件下,随纳米粒子含量的不同,烧结体的致密度、洛氏硬度、弯曲强度及断裂韧性均有相似的变化,即纳米粉末含量为 10wt% 时,力学性能各项指标达到最高值,而纳米含量达到 20wt% 时均有所下降。

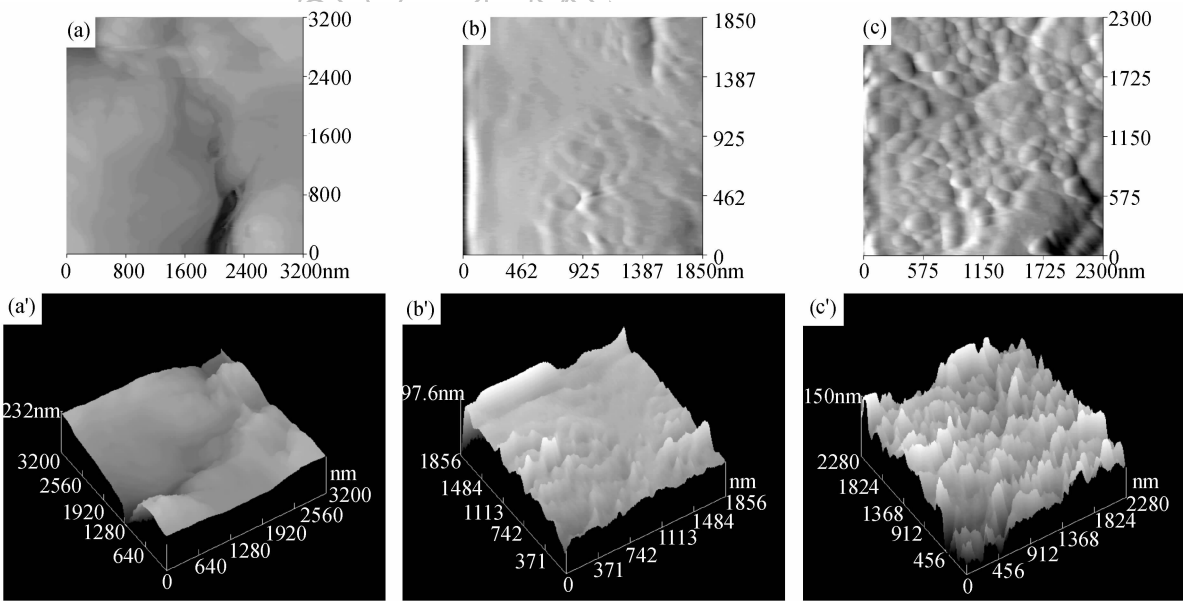


图 1 CaB₆ 复合烧结体组织的 AFM 二维照片及相应的三维立体图

Fig.1 AFM two-dimensional and corresponding three-dimensional images of CaB₆ composite polycrystallines
Without adding CaB₆ nanopowder: (a) (a'); Addition of CaB₆ nanopowder: (b) (b') 10wt% , (c) (c') 20wt%

其中,掺入纳米 CaB₆ 粉末对微米粉末烧结体弯曲强度提高幅度最大. 当纳米粉末含量为 10wt% 时,烧结体的弯曲强度高达 331.7MPa,是不添加纳米粉末时的两倍. 随着纳米粉末含量的提高,弯曲强度下降,当纳米粉末含量为 20wt% 时,弯曲强度降为 238.5MPa,是纳米粉末添加量为 10wt% 时的 71.9%,但与不加纳米粉末的微米烧结体相比仍提高了 42.6%.

加入 10wt% 纳米 CaB₆ 粉末的断裂韧性最高,为 3.06MPa · m^{1/2},比不加纳米粉末的烧结体提高了 9.3%. 随着纳米粉末含量的增多,当纳米粉末含量为 20wt% 时断裂韧性为 2.53MPa · m^{1/2},比 10wt% 纳米粉末含量的烧结体降低了 17.3%.

与在相同工艺条件下以镍作为烧结助剂的 CaB₆ 烧结体结果^[11] 比较后发现(见表 1),将 10% 纳米 CaB₆ 粉末加入到微米 CaB₆ 制备得到的烧结体与添加镍的烧结体的致密度、硬度值相差不大,前者较后

者弯曲强度提高了 52.9%,只有断裂韧性降低约 27.1%. 可见,纳米/微米 CaB₆ 烧结体的力学性能总体优于以镍作为烧结助剂的 CaB₆ 烧结体,而且纳米粉末的加入不会引入由烧结助剂造成的杂质相^[12],避免对 CaB₆ 的功能性产生影响.

为分析纳米粒子在 CaB₆ 烧结体中的增韧增强作用,观察了烧结体试样断口的形貌特征. 图 2 为试样 1、2、3 断口的场发射扫描照片,断裂表面形貌较复杂. 从图 2(a)中可以看出试样 1 的断口处存在较大的孔洞,但在晶界紧密结合的区域有一些大颗粒出现穿晶断裂,在颗粒上存在撕裂的阶梯状解理台阶形貌. 从图 2(b)(c)可以看出,试样 2、3 的断口处的孔洞明显比试样 1 少,尤其是试样 2 结合最致密,这与致密度测试的结果相符. 在解理台阶附近颗粒出现了韧窝,来源于大颗粒的撕裂引起的穿晶断裂. 同时,从断口形貌中也可看出试样 2 的晶粒尺寸最细小.

表 1 CaB₆ 纳米/微米复合烧结体的力学性能
Table 1 Mechanical properties of CaB₆ nano/micron composite sintered polycrystalline

Sample	Ratio of nanopowder to micropowder/wt%	Ni addition /wt%	Compactness degree/%	Rockwell hardness, HRA	Bending strength /MPa	Fractural toughness /(MPa · m ^{1/2})
1	0/100	0	90.2	83.6	167.3	2.80
2	10/90	0	93.2	92.6	331.7	3.06
3	20/80	0	88.7	88.4	238.5	2.53
4*	0/100	28	94.3	93.9	217.0	4.20

* Data from ref. [11]

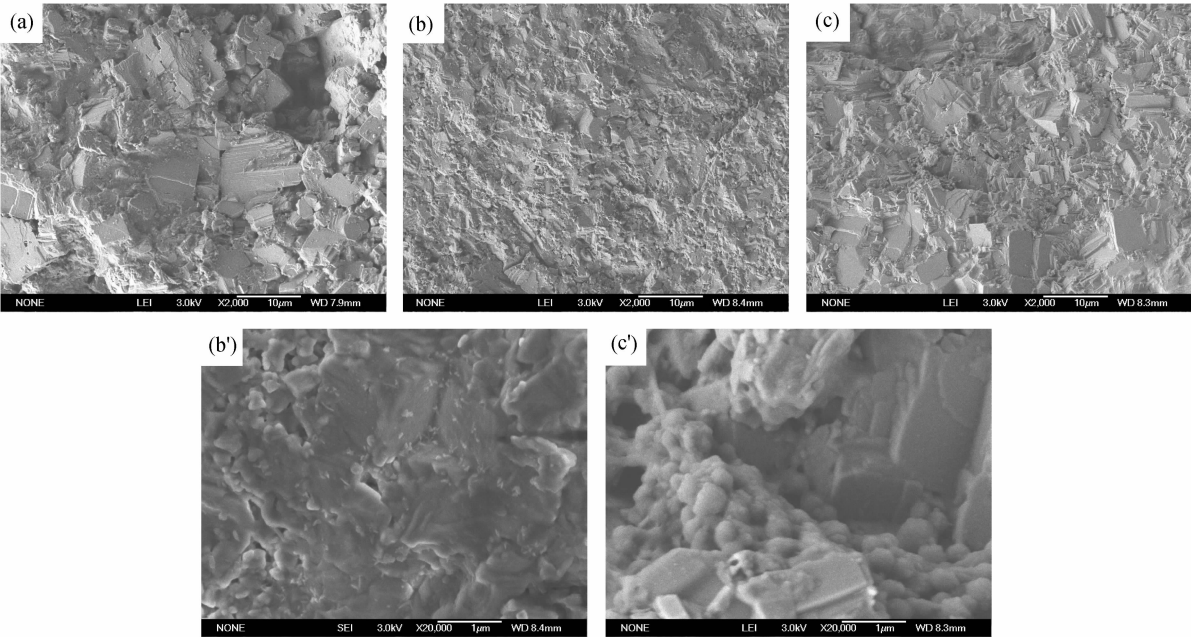


图 2 CaB₆ 复合烧结体断口组织 FESEM 照片

Fig. 2 FESEM images of fracture surfaces for composite CaB₆ sintered body
Without adding CaB₆ nanopowder: (a); Low and high magnification images of the sample with adding CaB₆ nanopowder: (b)(b') 10wt%, (c)(c') 20wt%

图2(b')和(c')分别是试样2、3的高倍场发射扫描电镜照片,从图2(b')中可以看出在大颗粒断裂的解理台阶处均存在纳米粒子,虽然微米颗粒与纳米颗粒均为同一种物相,但在形成“内晶型”结构时,两种粒子之间具有较大的晶格错配度,小颗粒与大颗粒并未熔为一体,小颗粒在大颗粒的表面具有一定的钉扎作用,从而使得更多的大颗粒出现了穿晶断裂。但是纳米粒子如果存在于大颗粒与大颗粒之间(晶界处),则在此处的断裂方式为典型的沿晶断裂。说明当纳米颗粒正好填充大颗粒之间的孔洞时,可以提高烧结体的致密度从而提高材料的力学性能,但当纳米粒子含量过多时,由于纳米粉末粒径太小、比表面能很大,易于团聚,会在晶界处引起大量的纳米粒子堆积,从而在这一位置出现了沿晶断裂,降低了烧结体的力学性能,如图2(c')。

将CaB₆的纳米级粉末与微米级粉末采用行星式高能球磨混料时,由于在高速旋转下磨球以及颗粒之间的相互撞击、挤压和冲击等机械力使得纳米粒子(子粒子)与微米粒子(母粒子)之间发生了沉积到嵌入的转变,从而形成了包覆式复合粒子,如图3所示。

纳米粉末加入量为10wt%时,从图2(b')上可以看到烧结体较好地形成了图4示意图所示的组织。由于保温时间较短,CaB₆纳米粒子来不及长大,被钉扎在大颗粒中,在烧结中抑制了CaB₆基体颗粒的生长。烧结体中除基体颗粒间的主晶界外,在纳米相和基体晶粒间还存在着次界面。由于两种颗粒的热膨胀系数 α 和弹性模量 E 的失配,在次界面处存在较大的应力,引起裂纹偏转或被钉扎,使基体颗粒“纳米化”,诱发穿晶断裂,使材料增强增韧。因此,“内晶型”结构是使试样2的弯曲强度和断裂韧性大幅度提高的主要原因。

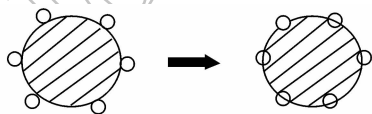


图3 混料时颗粒结合状态的变化示意图

Fig. 3 Sketch map of the particles interaction state change during the mingling

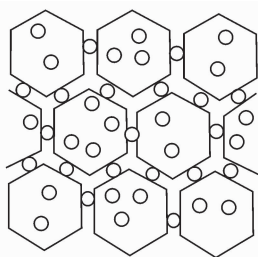


图4 纳米/微米陶瓷复合材料结构示意图

Fig. 4 Sketch map of nano/micro composite ceramics structure

3 结论

1) 采用高能球磨可使CaB₆纳米和微米粉末混合形成“包覆式”复合粒子,在烧结温度1750℃、压合力32MPa、保温时间5min的工艺参数下,复合烧结体中形成“内晶型”晶粒结构,纳米粒子的存在阻碍了微米晶粒在烧结时的生长。

2) 纳米粉末加入量为10wt%时得到的纳米/微米CaB₆烧结体的致密度和力学性能最佳,硬度、弯曲强度和断裂韧性分别为92.6 HRA、331.7MPa和3.06MPa·m^{1/2},比无纳米粉末添加时提高了10.8%、98.3%和9.3%;但纳米粉末加入量为20wt%时,复合烧结体的力学性能会降低。

3) 复合烧结体的断裂方式为微米晶粒穿晶断裂与晶界纳米粒子沿晶断裂的混合断裂,“内晶型”结构使微米粒子“纳米化”,诱发穿晶断裂,而加入纳米粉末过多时,大量纳米粒子团聚在微米颗粒的晶界处,使得“内晶型”晶粒数量减少,造成力学性能降低。

参考文献:

- [1] Paderno A N, Paderno Yu B, Martynenko A N, et al. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1992, **31**(10): 863-866.
- [2] Ripplinger H, Schwarz K, Blaha P. *Journal of Solid State Chemistry*, 1997, **133**(1): 51-54.
- [3] 曹明贺,孙越魁,蒋军,等(CAO Ming-He, et al). *无机材料学报* (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21**(3): 640-644.
- [4] Tromp H J, Gelderen P V, Kelly P J, et al. *Physical Review Letters*, 2001, **87**(1): 016401-1-4.
- [5] Vonlanthen P, Felder E, Degiorgi L, et al. *Physical Review B*, 2000, **62**(15): 10076-10082.
- [6] Vonlanthen P, Felder E, Wälti Ch, et al. *Physica B*, 2000, **284-288**: 1361-1362.
- [7] Serebryakova T I, Martynenko E N. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1997, **36**(11/12): 579-583.
- [8] 方舟,傅正义,王皓,等. *中国有色金属学报*, 2005, **15**(11): 1699-1704.
- [9] Paderno V N, Volkogon V M, Martynenko N A. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1985, **24**(7): 543-546.
- [10] Serebryakova T I, Ochkas L F, Shaposhnikova T I, et al. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1998, **37**(9/10): 507-511.
- [11] Yang L X, Min G H, Yu H S, et al. *Ceramics International*, 2005, **31**(2): 271-276.
- [12] Zhang L, Min G H, Yang L X, et al. *Metal Physics and Advanced Technology*, 2006, **28**(3): 323-329.
- [13] 靳喜海,高谦(JIN Xi-Hai, et al). *无机材料学报* (Journal of Inorganic Materials), 2001, **16**(2): 200-206.
- [14] 李理,杨丰科,侯耀永. *材料导报*, 1996(4): 67-73.
- [15] 曹永福. *昆明理工大学学报(理工版)*, 1997, **22**(2): 59-65.